19日本国特許庁

① 特許出願公開

公開特許公報

昭53-70178

60 Int. Cl.2 D 06 P 5/06 //

C 08 F 26/04

識別記号

10日本分類 48 B 03

广内整理番号 7142 - 47

砂公開 昭和53年(1978)6月22日

発明の数 1 審查請求 未請求

(全 10 頁)

69染色堅牢度向上法

20特

昭51-144951

22出

昭51(1976)12月1日

岸岡晴邦 明 者 79発

寝屋川市明徳2丁目8番

日本染化工業株式会社 勿出

大阪市鶴見区放出東1丁目17番

34号

人 弁理士 三枝英二

外1名

発明の名称 染色堅牢度向上法 特許請求の範囲

① 直接染料及びノ又は反応性染料を用いて染色 .した被染物の染色医牢度を向上させるに戻し、 一般式

[式中R]及びR2は同一又は相異なって水素原. 子又はメチル茜を示し、Xはハロザン原子又は OSO,CH,を示す。]

を構成単位とし且つその数平均重合度が5~ 20であるポリマーを用いて被楽物を処理する

ことを特徴とする被染物の染色堅牢废向上法。 発明の詳細な説明

本発明は直接染料及び/又は反応性染料を用い て染色した被染物の染色堅牢度を向上させる方法 に関する。

直接染料を用いて染色した被染物は、一般に耐 洗濯堅牢度、耐水堅牢度、耐汗竪牢度等の染色竪 牢废が小さく、そのままでは実用に供し得ない。 また、反応性染料を用いて染色した被染物は直接 染料による甚楽物に比べると染色堅牢度が優れて いるが、それでも耐洗複整年度、耐汗整年度等に 加入 おいてなお不充分であり、また粮難と反応性染料 との共有結合が空気中で加水分解を受けて徐々に 切断される為に時間とともに眩被染物の染色竪牢 废が低下する。とのために反応性染料による被染

ルマリンとの縮合物の場合には残留ホルマリンが 問題となり環境衛生の点で好ましくない。

新かるカチオン性ポリマーの欠点を解析するの作品を解析するのでは、 ののでは、 のののでは、 のののでは、 のののでは、 のののでは、 のののでは、 のののでは、 ののののでは、 ののののでは、 ののののでは、 ののののでは、 ののののでは、 ののののでは、 のののでは、 のののでは、 のののでは、 のののでは、 のののでは、 のののでは、 ののでは、 の

し得るが、染色堅牢度を充分満足し得る程向上し 得ないだけでなく酸化合物(ポリアミンスルホン) と染料との結合力が強力でないために酸化合物の 使用量が必然的に多くなる。更に後者の場合には、 酸化合物の主領にスルホン基が存在する為にアル カリ加水分解を受け易く解重合により分子が切断 されるようになり、従って経日に伴い処理された 被染物の染色堅牢底が徐々に低下する傾向がある。

本発明者は斯かる現状に鑑み被染物の染色堅牢 度を向上させるべく種々の努力を重ねて来た。その結果下記一般式(I)を構成単位とする低重合度の 化合物を用いた時に限り所期の目的が達成される ことを発見して本発明を完成するに至った。

即ち本発明は直接染料または反応性染料を用いて染色した被染物の染色圏牢底を向上させるに際

し、一般式

$$\begin{array}{c|c}
R_1 & R_2 \\
\hline
R_2 & C & CH_2 \\
\hline
H_2 & CH_2 & X^{\Theta}
\end{array}$$
(1)

〔式中 R1 及び R2 は同一又は相異なって水素原子 又はメチル基を示し、 X はハロザン原子又は OSO,CH, を示す。〕を構成単位とし且つその数平 均重合度が5~20であるポリマーを用いて被染 物を処理することを特徴とする被染物の染色堅牢 度向上法に係る。

本発明のポリマーを用いて処理された被染物の 染色堅牢度は特公昭43-243号及び特公昭 43-18165号に記載の化合物により処理された被染物の染色堅牢底に比べると答しく優れて いる。しかも本発明方法に依れば処理による変色 並びに耐光堅牢度の低下を生ずることはない。ま た本発明のポリマーを用いて処理した場合には特 公昭 4 3 ~ 1 8 1 6 5 号の如く経日に伴い被染物 の染色堅牢度が低下するということはなく、半永 久的に優れた染色堅牢度を保持し得る。また本発 明のポリマーと染料との結合力は強力であるため、 本発明のポリマーは特公昭 4 3 ~ 1 8 1 6 5 号に 記載の化合物に比べて好程度の使用量で充分であ り、経済的にも好ましい。

本発明で使用されるポリマーの数平均重合度は5~20であり(ゲル炉過法により測定)、また0.1 N塩化カリ水溶液中で測定した固有粘度は30℃で0.15以下である。数平均重合度が5より小さいと斯かる化合物を用いても被染物の染色

$$CH_{2} = C - CH_{2} - N \xrightarrow{CH_{3}} CH_{2} - C = CH_{2} \qquad X^{\bigcirc} \qquad (\text{II})$$

$$CH_{3} = CH_{3} + CH_{3} +$$

(式中R1, R2及びXは上記に同じ)で表わされる化合物をラジカル重合触媒を用いて環化重合させることにより得られる。この際使用されるラジカル重合触媒としては公知のものを広く使用でき、具体的には過酸化水素、ペンゾイルパーオキサイド、野ラルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、アリピスイソブチロニトリル、クメンハイドロパーオキサイド等を例示できる。また溶媒としては水或いはメタノール、エタノール、イソフェド、ジオキサン、アセトニトリル等の

200

本発明のポリマーは一般式

を例示し得る。重合方法としては公知の方法を適宜使用するととができる。例えば一般式(II)の化合物 100重量部を搭載50~200重量部に搭解しラジカル重合触媒を1~10重量部用いて重合させればよい。重合固度は通常70~110℃、重合時間は通常10~50時間程度である。

一般式(I)で表わされるポリマーを用いて被染物を処理する方法としては特に限定がなく従来公知の方法を適宜使用できる。例えば眩ポリマーを観維に対して0.2~2.0 重量労を溶解した水水 市に処理すべき被染物を所定時間浸漬した後水流し乾燥させればよい。浴比(被染物:水)は通常1:10~20であり、処理温度は通常5~20分である。

本発明をより一層明らかにするため、一般式(I) の化合物の合成例を参考例として掲げ、次いで実 施例及び比較例を掲げる。

参考例 1

提件装置、 競流冷却管、 摘下ロート、 ガス導入管及び温度計を 僚えた反応容器中に ジアリルジメチルアンモニウム ブロマイド 8.0 与と水 4.0 与を 入れ提拌して 均一に 密解させた。 ガス 導入 で生から 公金素 ガスを 吹込み ながら内 温を 75 でまで 上昇 中 イド 150 まを 30分間で 満下した。 表 150 まで 24時間 新置 10 た 表 要 世 で上げて 24時間 新置 した。 表 要 で 2 4時間 新置 した。 表 要 で 2 4時間 新置 した。 表 要 で 2 4時間 新置 した。 表 数 500 配の アセトン中に 2 く 白色 な 欧 が 生 した。

 社験を戸別して、更に2回100mlのアセトンで洗りと翻解性の白色固体ポリマー31・5 9が得られた。このポリマーの0.1 規定塩化カリ密液中で水めた極限粘度は30℃で0.07であったに密かし、カリスを重化カリスを変化したカリスをでからないである。次かし、カリスをでからないである。次が、大変をないたのでである。次が、大変をないたのでは、大変をないたのでは、大変をないたのでは、大変を変更がある。とれば大体重合度が3万至7に相当する。

参考例 2

提拌装置、透流冷却管、摘下口一卜、温度計及

り溶液中で求めた框限粘度は30℃で0.17であった。

参考例 3

第 1 表

た。この粘稠液 5 0 9 を採って 5 0 0 配の P セトン中に注ぐと白色の 沈殿が生成した。 沈殿を 戸別して更に 2 回 1 0 0 配の P セトンで良く 洗って後 真空 デシケータ 中で乾燥すると 密解性の白色 固体ポリマー 2 7・2 9 が得られた。 この ポリマーの 0.1 N 塩化カリ 溶液中で求めた 極限粘度 は 0・2 0 であった。 この ポリマーの数 平均分子量を参考例 1 と同様にして 求めたところ、 1 5 0 0 ~ 5 0 0 0 0 の 範囲のものが 大部分を占めていた。 これは 9 ~ 3 0 の数 平均重合度に相当する。

参考例 4 ~ 1 3

密媒(水)の量と触媒の量とを下配第1表に記 数の如く変える以外は参考例3と同様にしてポリマーを得る。この結果を第1表に示す。

参考例	モノマー:水	触 鉄 (%) (対モノマー)	収率 (%)	極限粘度
4	2.5:1	4.0	99.3	0.19
. 5	2:1	1.0	86.0	0.18
6	2:1	2.0	85.2	0-14
7	2:1	4.0	91.5	0.13
8	1:1	1.0	59.2	0.10
9	1:1	2.0	62.3	0.08
10	1:1	4.0	54-6	0.07
11	1:2	1.0	29.0	0.06
12	1:2	2.0	27.5	0.04
13	1:2	4.0	25 - 2	0.03

尚参考例6のポリマーの数平均分子量は 1400であり数平均重台度は9である。

参考例 14

攪拌装置、還流冷却管、簡下ロート及び温度計

たので、この50gを採り500gのアセトン中に注ぐと白色沈殿が生じた。 沈殿を炉別し2回100mのアセトンでよく洗って真空デシケータ中で乾燥すると、 翻解性の白色ポリマー29gが 得られた。このポリマーの0.1規定塩化カリ溶液中で求めた極限粘度は30℃で0.0gであった。 実施例 1

上記参考例で得られたポリマーの 0・0 5 % 水容 液を作製し、次いで染色布を処理し下記方法に従って染色堅牢度を測定した。これらの結果を後記 無4 表及び第5 表に示す。

A 試験法

洗濯に対する染色医牢底試験
 (JIS-L-1045)

反応性染料に対しては オー半号

直接染料に対しては 4-2号

2 水に対する染色堅牢度試験

(JIS-L-0846)

3 汗に対する染色堅牢度試験

(JIS-L-0847 A-1号)

B 試験用染色布(かなきん3号)

直接染料

lpha : カヤラススブラレッド . 6 BL

δ: スミライトレッド P3B

c : カヤラススブラターコイズブルー GL

反応性染料

d : ミカシオンブリリヤントレッド 5*BS*

・ プロシオンターコイズブルー H - A

上記染料にて3%(機能重量部に対して)の機能で浴比1:20で染色したものを使用し

5 表に示す。

第 3 表

比較例	極限粘度	数平均分子量	数平均重合度
1 - 1	0 - 25	6300	39
1 - 2	0.3	10000	62
1 - 3	0-5	21000	130
1 - 4	0.8	44000	272
1 - 5	1.0	69000	427
1 - 6	1.5	100000	· 619

比較例 2

提押装置、選流冷却管、滴下ロート及び温度計を備えた反応容器中に、ジアリルジェチルアンモニウムブロマイド500g水200gを入れ、70℃で提拌下に第三ブチルハイドロパーオキサイド20gを滴下ロートから徐々に滴下し、提拌

て堅牢度試験を行った。

C 処理方法

各試料ポリマーの 0・0 5 多水溶液を作り、各 々の染色布を浴比1:20、湿度 6 0 ℃で 20分間浸渍処理し水洗した後風乾した。

D 判定方法

染色医 中度は添付白布 (綿または絹)の汚染度を汚染用グレースケールにて判定した。

比較例 1

本発明のポリマーとその構成単位は同一であるが数平均重合度が20より大きいポリマーを用いて実施例1と同様に染色物を処理した。処理された染色物の染色堅牢度を測定した。斯かるポリマーの極限粘度、数平均分子量及び数平均重合度を第3表に示し、堅牢度測定の結果を第4表及び第

				T
	計洗權師	使用した		
	染料 a	染料り	染料c	ポリマー
	5 (級)	5 (級)	5 (級)	参考例 1
ا. ا	3 - 4	3 – 4	3-4	* 2
	3	3 - 4	3	- 3
_	3	3-4	3 – 4	≠ 4
寒	3	3 – 4	3-4	* 5
	3 - 4	4-5	3-4	- 6
J	ų	4-5	Ħ	<i>*</i> 7
施	5	5	4-5	· 8
	5 ·	5	5	* 9
	5	5	5	• 10
(7 1)	5	5	5	* 11
	5	5	5	* 12
	5	. 5	5	* 13
	5	.5	5	* 14
	2 – 3	3	3	比較例 1-1
l l	2 - 3	3	2 - 3	# 1-2
比	2	2-3	2-3	→ 1-3
	2	2-3	2-3	→ 1-4
較	2	2-3	2 - 3	▶ 1-5
	1 - 2	2	2	→ 1-6
69 6	2	1-2	1 – 2	比較例 2
	1	1-2	1 .	未使用

		堅牢度 4号)	耐水堅牢度		耐汗堅牢度 (アルカリ性)		使用した	
	染料丸	杂料。	染料は	染料。	染料d	染料。	ポリマー	
	5 (級)	5 (級)	5 (級)	5 (級)	5 (級)	5 (級)	参考例 1	
	3 – 4	3-4	3-4	3 - 4	3-4	3	2	
	3	3	3	3	3	3	→ 3	
_	3	3	3-4	3-4	3	3	→ 4	
寒	3	3 – 4	3 – 4	3-4	3-4	3-4	* 5	
	3-4	3-4	14	4	3-4	3-4	* 6	
	4	14	4-5	1ţ	14	4	· 7	
施	5	5	5	5	5	5	→ 8	
	5	5	5	5	5	5	* 9	
	5	5	. 5	5	5	5	* 10	
99	5	5	5	5	5	5	* 11	
	5	5	5	5	5	5	• 12	
	5	5	5	5	5	5	* 13	
	5	5	5	5	5	5	- 14	
	3	3	3	3-4	3	3~4	出 级 列 ¹⁻ 1	
1	3	3	3	3	3	3	1-2	
比	2-3	2-3	3	3	3	3	1−3	
	2-3	2-3	3	3	2 – 3	3	* 1−4	
較	2~3	2	3	3	2-3	2-3	1 −5	
6 74	2-3	2	3	3	2-3	2-3	* 1−6	
ניש	1-2	1-2	2	2	2	2	比較例 2	
1	1-2	1-2	2	1-2	1-2	1-2	未.使 用	

染料なについて得られた耐洗灌染色医年度とポ リマーの固有粘度 (0.1 N ECL 中 3 0 でで 例定) との関係を―― で、また染料 b についての同様な 関係を----で第1図に示す。第1図から明らかな ようにポリマーの分子量が小さくなると著しく便 れた染色竪牢度向上効果が発揮される。尚上配各 種試験において本発明のポリマーを使用しても、 処理による染色物の変色が殆んど認められなかっ **た。**

実施例 2 ·

染色布としては染料(カヤラススプラレッド 6 BL(日本化楽社製)、タイヤルミナスプルー BRR(三菱化成社製)及びディレクトファスト ブラック B (住友化学社製)を根維重量部に対し て3%の濃度にして試験用白布(かなきん3号)

を染色後水洗,乾燥したものを用いた。 参考例 6 で得られたポリマーを各種最度で溶解した水溶液 **に調製し、上配染色布を浴比1:20.温度60** でで20分間浸渍処理技水洗、風乾した。との染 色布につき JIS-L-1045 イ-2号による耐洗 1字 覆堅率試験を行なった。この結果を第6~8表に 加入 示力。

比較例 3

特公昭43-243号に記載の方法に従ってポ リマーを合成する。即ち捷拌装置、温度計、トラ ップ付待却器、滴下漏斗をもつ四口500㎡つち スコに40分ピメチルアミンイソプロパノール浴 散120gを入れ、フラスコを氷水で0℃に冷却 し、つぎにგ下涌斗にエピクロルヒドリン92.5 9 を入れ、内容物を200 r.p.m.の速度で攪拌し

つつ 2 時間にわたってエピクロルヒドリンを滴下 メタノール搭散32部にジメチルジアリールアン し、この間に内容物の温度を0~10℃に保つ。 つぎに内容物の温度を40℃にあげ、同温度で2 時間攪拌し、ついて110℃に昇温し、イソブロ パノールが還流する状態で2時間攪拌し、さらに 徐々に昇温させながら最高130℃まで温度をあ げてイソプロパノールを回収し、つぎに残留する イソプロパノールを減圧下に回収してポリマーを 得る。斯かるポリマーを用いる以外は実施例2と 同様にして染色布を処理する。との染色布につき 耐洗濯堅牢度試験を行ない、その結果を第6~8 表に示す。

比較例 4

特公昭43-18165号に記載の方法に従っ てポリマーを合成する。即ち二酸化硫黄の20%

モニウムクロライド16部を加えて密解させる。 との容液を20℃に保ちながら攪拌下にtert - う チルハイドロパーオキサイドの5%メタノール裕 被り部を摘下する。重合は直ちに起り白色のポリ アミンスルホンが沈殿してくる。 攪拌を 2 時間続 けた後ポリマーを沪別しメタノールで充分洗浄後 **減圧下で乾燥してポリマーを得る。**このポリマー の分子量をゲル炉過法で測定したところ大部分は 3万以上であった。斯かるポリマーを用いる以外 は実施例2と同様にして染色布を処理する。この 染色布につき耐洗濯堅牢度試験を行ない、その結 果を第6~8姿に示す。

	ポリマー濃度 (繊維に対して)	耐洗灌堅牢度 (A-2号)
`	0-5 %	. 有縣
実施例 2	1.0 %	5 級
	1.5 %	5 級
	0.5 %	2 被
比較例3	1.0 %	2-3 級
	1.5 %	3 級
	0.5 %	2-3 級
比較例 4	1.0 %	3 級
	1.5 %	4 級 .

染料:カヤラススブラレッド 6 8 L

	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
	ポリマー農废	耐洗權堅牢度
	(徽 維に対して)	(A - 2号)
	0.5 %	. 3 級
実施例 2	1.0 %	4 級
	1.5 %	4-5 級
	0.5 %	1-2 級
比較例3	1.0 %	1-2 級
	1.5 %	1-2 級
	0.5 %	1-2 級
比較例 4	1.0 %	2-3 級
	1.5 %	3 級

染料:ダイヤルミナスブルー BRR

	ポリマー濃度 (機能に対して)	耐洗濯坠牢度(A − 2 号)
	0.5 %	4 級
実施例2	1.0 %	4-5 級
	1-5 %	5 級
	0.5 %	2 級
比較例 3	1.0 %	2-3 級
	1.5 %	2-3 級
比較例4	0.5 %	2-3 級
	1.0 %	3 級
	1.5 %	3-4 級

染料:ティレクトファストブラック *B*

20,処理盘度60℃で染色布を20分間処理した後JIS-L-0864によるソータポイリング堅牢度試験を行なった。染色布は縛メリヤスを各種染料にていずれも被維重量部に対して3%の震度で常法にて染色後ソージを繰したものを用いた。ポリマーの処理濃度は繊維重量部に対して1.0%である。試験液は無水炭酸ナトリウム10%と還元抑制剤(m-二トロペンゼンスルホン酸ナトリウム)4%を蒸留水に溶かして1.0%である。対験液は無水炭酸カトリウム10%を変異元が、で変異の判定は試験布の変退色並びに添付白布(綿)の汚染の程度を、それぞれ変異色用グレースケール、汚染用グレースケールを用いて行った。結果を第9表に示す。

参考例6で得られるポリマーを用いて浴比1:

比較例 5

比較例4で使用したポリマーを用いる以外は実施例3と同様にしてソータポイリング堅牢度試験を行なった。この結果を第9表に示す。

比較例 6

ポリマーを用いて処理を施さなかった染色布に つきソータポイリング堅牢度試験を行なった。この結果を第9姿に示す。

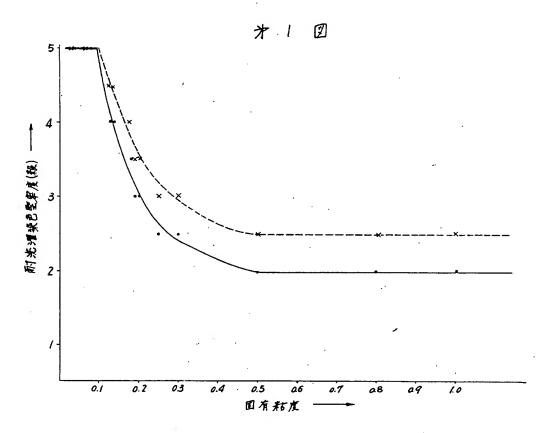
第9表

	実施例3		比較例 5		比較例6	
染料名	変遷色 (級)	添布汚 染(級)	変退色 (級)	忝布汚 染(級)	変退色 (級)	添布汚 染(被)
プロシオンネイピー ブルー ガー4 R (ICI社製)	4-5	4-5	3-4	3	2-3	2
プロシオンスカーレット H-RN (ICI社製)	5	5	3-4	3-4	2	2
ブロシオンレッド H - 8 B (I C I 社製)	4 -5	4-5	3 -4	3 –4	3	2
プロシオンターコイズ ブルー <i>H-A</i> (<i>ICI</i> 社製)	5	5	ħ	3-4	3	2-3
こカシオンブルー 4B(三菱化成ペ製)	ħ	4-5	3	3	1-2	1-2
ミカシオンブリリヤント レッド 5 <i>BS</i> (三菱化成㈱製)	ц.	Ħ	3-4	3	2	1-2
カヤラスターコイズ ブルー GL (日本化薬(特製)	4-5	4-5	3 –4	3-4	1-2	1-2
スニライトレッド アー3B (住友化学機製)	ŗţ	4-5	3	3	1	1
ダイヤルミナスブルー BRR (三菱化成㈱製)	Ħ	Ħ	2-3	2-3	1	1

第1図はポリマーの固有粘度と数ポリマーで処理した被染物の耐洗濯染色堅牢度との関係を示したものである。

(以上)

代理人 弁理士 三 枝 英 二 一人。



-502-